Über Ringschlüsse bei Hydrazodithiamiden.

Auszug aus einer Schrift
zur
Erlangung der Doktorwürde
bei der
Hohen Philosophischen Fakultät der Schles. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Erich Milde.

Promotion: 29. Januar 1921.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schles. Buchdruckerei- und Verlagsgesellschaft m.b.H. (Karl Vater & Co.)
Breslau 10, Matthiasstraße 12.

Lebenslauf.

Ich, Erich Milde, katholischer Konfession, wurde am 2. Dezember 1893 zu Neisse geboren. Nach Ablegung der Reifeprüfung am Realgymnasium meiner Heimatstadt trat ich am 5. August 1914 als Kriegsfreiwilliger in das Heer ein und wurde am 1. August 1916 auf Grund der im Felde erlittenen Verwundung wieder entlassen. Im Sommer-Semester 1916 studierte ich in Berlin und vom Winter-Semester 1916/17 ab in Breslau Chemie. Vom 1. Oktober 1917 bis 1. Dezember 1918 war ich Hilfsassistent am Mineralogischen Institut. Am 5. März 1919 bestand ich das anorganische, am 30. September 1919 das organische Verbandsexamen. Vom 1. November 1919 bis 1. Dezember 1920 war ich mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt.

Referent: Herr Prof. Dr. F. Arndt.

Termin der mündlichen Prüfung: 19. Januar 1921.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich Wilhelms-Universität zu Breslau.

Die Dissertationsarbeit behandelt die Ringschlußbildungen, die unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff oder Ammoniak bzw. Amin an Hydrazodithiamiden, ihren S-Mono- und -Dialkylaethern eintreten.

In saurem Medium entstehen bei den freien Dithiamiden unter gleichzeitiger Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak nicht Triazolderivate, wie Freund annahm, sondern die isomeren Thiobiazole (z. B. Imino-thiobiazol-thiol), wie bereits M. Busch (B. 46, 2240 [1913]. u. J. f. prakt. Chemie 198, 259 [1914]) zeigen konnte. In alkalischem Medium dagegen wird nur Schwefelwasserstoff abgespalten, wobei nicht das entsprechende Thiobiazol, sondern das isomere Triazol entsteht (z. B. Imino-thio-Urazol). Die Monoalkylaether geben in saurem Medium Thiobiazolderivate (z. B. Iminothiobiazol-thiol-methylaether), indem ausschließlich an der alkylierten Seite der Molekel Ammoniak abgespalten und von der anderen Seite der Ringschluß durch den Schwefel übernommen wird. In alkalischem Medium wird dagegen nur Mercaptan abgespalten, und es entstehen wieder Triazolmercaptane (z. B. Imino-thio-Urazol). Bei den Thiamiddialkylaethern ist ein Ringschluß durch Schwefel ausgeschlossen; hier entsteht auch in saurem Medium unter Ammoniakabspaltung Dithiourazol-dialkylaether. Aus dem so dargestellten Dithiourazol-dimethylaether konnte mit rauch. Jodwasserstoffsäure ein Methyl abgespalten werden unter Bildung des Monomethylaethers; Dithiourazol selbst konnte nicht erhalten werden. In alkalischem Medium entstehen unter Abspaltung von Mercaptan Alkylaether des Imino-thiourazols (z. B. Iminothiourazol-methylaether). Bei dem Hydrazodicarbonthianilid-Dimethylaether erfolgt auch in saurer Lösung der Ringschluß auf diese Weise.

Weiter wurde die Oxydation der erhaltenen cyclischen und offenen Hydrazinderivate untersucht. Bei Einwirkung von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung gaben diejenigen cyclischen Produkte, bei denen eine tautomere Formulierung mit einer Hydrazogruppe möglich ist (also: Iminothiourazoldisulfid, Iminothiourazol-methylaether, Diiminotetrahydrothiobiazol) intensiv rot gefärbte Lösungen, aus denen sich aber keine analysenreine Azokörper isolieren ließen. Bei vorsichtiger Oxydation konnten aus dem Imino-thio-urazol und dem Dithiourazol-monomethylaether die entsprechenden Disulfide gewonnen werden.

Die offenen Hydrazoverbindungen mit freiem nicht alkyliertem Schwefel geben bei gleicher Oxydation wie oben sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung unter Ringschluß Schwefelabscheidung, während die Dialkylaether in alkalischer Lösung schön gefärbte Azoverbindungen lieferten, von denen der Azodimethylaether näher untersucht wurde. Beim Erhitzen auf 110° erleidet er unter starker Verpuffung und Entfärbung eine komplizierte Zersetzung nach den beiden Gleichungen:

I.) $2C_4H_8N_4S_2$ (Azodimethylaether)
$= C_4H_{10}N_4S_2$ (Hydrazodimethylaether)
$+ N_2 + (CN)_2 + (CH_3S)_2$ (Methyldisulfid)

II.) $2C_4H_8N_4S_2$ (Azodimethylaether)
$= C_4H_{10}N_4S_2 + N_2 + 2C_2H_3NS$ (Methylrhodanid)

von denen die nach der ersten überwiegt. Unter Ausschluß von Wasser gibt der Azokörper ein braun gefärbtes Dichlorhydrat, das aber durch Feuchtigkeit in kurzer Zeit entfärbt wird. Der komplizierte Vorgang läßt sich in die Gleichung zusammenfassen:

$6C_4H_8N_4S_2; 2HCl$ (Azodimethylaether-dichlorhydrat) $+ 6H_2O =$
$= 4C_4H_{10}N_4S_2; 2HCl$ (Hydrazodimethylaether-dichlorhydrat)
$+ C_5H_9O_2N_3S_3$ (Methylsulfosäureester des Dithiourazol-dimethylaethers) + HCl +
$+ C_2H_3O_2N_3$ (Urazol) $+ CH_3SO_2Cl$ (Methylsulfochlorid)
$+ 2NH_4Cl$.

Von den in der Arbeit dargestellten Stoffen seien die hauptsächlichsten mitgeteilt: Hydrazodicarbonthiamid-Monomethylaether, amphoter (Sp. 174°); Hydrazodicarbonthiamid-dimethylaether, stark basisch (Sp. 132°); Iminothiourazol, stark sauer (Sp. 303°), davon das Silbersalz, Dibenzoat (Sp. 177°), Disulfid amphoter (Sp. 240°); Iminothiobiazol-thiol-Methylaether, stark basisch (Sp. 176°—178°); Thiamid-monobenzylaether, amphoter (Sp. 148°); Thiamiddibenzylaether, stark basisch (Sp. 94°); Iminothiourazol-Methylaether, amphoter (Sp. 135°): davon Nitrat, Silbersalz und Benzoat. Dithiourazol-Dimethylaeter, amphoter (Sp. 91°). Dithiourazol-Monomethylaeter, stark sauer (Sp. 251°), davon das Disulfid, amphoter (Sp. 203°). Dithiourazol-dibenzylaether, sauer (Sp. 111°) Hydrazodicarbonthianilid-Dimethylaether (Sp. 140°) Azodicarbonthiamid-Dimethylaether, goldgelbe Nadeln, Base (Sp 92°—93°). Dithiourazol-Dimethylaether-Methylsulfosäureester, lange glänzende weiße Nadeln (Sp. 101°—102°); Azodicarbonthiamid-Dibenzylaether, dunkelbr. Nadeln (Sp. 93°).